

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 1 004 655 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(51) Int. Cl. C11D 3/12, C11D 3/08

(21) Anmeldenummer: 99120429.8

(22) Anmeldetag: 14.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.11.1998 DE 19854960

(71) Anmelder: Clariant GmbH

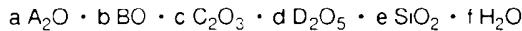
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Schimmel, Günther, Dr.  
50374 Erftstadt (DE)
- Westermann, Lothar  
51145 Köln (DE)
- Bauer, Harald, Dr.  
50170 Kerpen (DE)

### (54) Maschinengeschirrspülmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein flüssiges bis pastoses Maschinengeschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltsstoffen ein kristallines, schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel



enthalt, in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff B ein Erdalkalimetall, C ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und D ein Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems bedeuten und weiterhin gilt  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0,5$ ,  $0 \leq c/e \leq 0,05$ ,  $0 \leq d/e \leq 0,25$ ,  $1,9 \leq e \leq 4$ ,  $0 \leq f \leq 20$ .

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Maschinengeschirrspülmittels und seine Verwendung

5 A2

EP 1 000

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein flüssiges bis pastoses Maschinengeschirrspülmittel, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

5 [0002] Feste Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen werden überwiegend in Pulver- bzw. Granulatform (Agglomerate) angeboten. Ein gravierender Nachteil dieser Art fester Reinigungsmittel besteht darin, daß wegen der Hygroskopizität einzelner Rohstoffe bei Zutritt von geringen Mengen an Feuchtigkeit eine starke Neigung zum Verbacken oder Verklumpen besteht. Dies kann teilweise zu einem Verlust der Reinigungswirkung führen und wirkt zudem auf den Anwender aus optischen Gründen qualitätsmindernd.

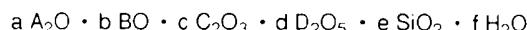
10 [0003] Flüssige Geschirrspülmittel, wie sie speziell im Bereich des gewerblichen Großverbrauchs verwendet werden, sind vor allem wegen ihrer unzureichend geringen Viskosität und ihrer hohen Alkalität für den Einsatz in automatischen Haushaltsgeschirrspülmaschinen im Haushaltbereich ungeeignet, da diese Produkte mit „atzend“ gekennzeichnet werden müssen und somit im Haushalt ein großes Sicherheitsrisiko darstellen. Daneben ist die Rückhaltung des Geschirrspülmittels in den haushaltsüblichen Dosiergeräten in den meisten Fällen nicht gewährleistet.

15 [0004] Die handelsüblichen gelförmigen oder thixotropen Geschirrreinigungsmittel enthalten mehr oder weniger große Mengen Alkalisilikate, im allgemeinen in Form wässriger Lösungen (Wasserglas), beispielsweise im Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1: 2 bis 1: 3,3, die zum Erreichen der gewünschten Alkalität und als Korrosionsschutzmittel für die Glasur und das Dekor von Porzellan dienen sollen.

20 [0005] Es hat sich aber gezeigt, daß Geschirrreinigungsmittel mit einem derartigen Dekor- und Glasurschutz den Nachteil haben, daß sie auf dem übrigen Geschirrgut, bevorzugt auf Gläsern unterschiedlich starke Ablagerungen bilden, die sich zunächst in bunten Anlauftönen, später in weißlich-trüben bläulich-tönigen festhaftenden Belägen darstellen und nur mit extrem starken Säuren, beispielsweise einem Fluorwasserstoffsäure- / Schwefelsäure- Gemisch, entfernt werden können. Solche Geschirrreinigungsmittel sind also für den Dauergebrauch nicht geeignet.

25 [0006] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein nichtfestes Maschinengeschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, das gegenüber dem Stand der Technik bei guter Reinigungswirkung ein verringertes Ausmaß von Korrosion, insbesondere an Gläsern und Porzellantellern sowie ein verringertes Ausmaß an Ablagerungen ergibt.

30 [0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Maschinengeschirrspülmittel der eingangs genannten Art, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen ein kristallines, schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel



enthalt, in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall, C ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und D ein Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems bedeuten und weiterhin gilt:  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 0,5$ ;  $0 \leq c/e \leq 0,05$ ;  $0 \leq d/e \leq 0,25$ ;  $1,9 \leq e \leq 4$ ;  $0 \leq f \leq 20$ .

35 [0008] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel 1 bis 50 Gew.-% des kristallinen schichtförmigen Silikats.

[0009] Besonders bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel 5 bis 30 Gew.-% des kristallinen schichtförmigen Silikats.

40 [0010] Bevorzugt handelt es sich bei dem kristallinen schichtförmigen Silikat im wesentlichen um Dinatriumdisilikat.

[0011] Bevorzugt handelt es sich bei dem Dinatriumdisilikat um schichtförmiges kristallines Dinatriumdisilikat, das aus mindestens einer der polymorphen Phasen des Dinatriumdisilikates sowie aus Natriumsilikaten nicht schichtsilikatischer Natur besteht.

45 [0012] Bevorzugt besteht das schichtförmige kristalline Dinatriumdisilikat (die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf Gew.-%) aus 1 bis 40% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50% an beta-Dinatriumdisilikat, 50 bis 98% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 40% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten.

50 [0013] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung besteht das schichtförmige kristalline Dinatriumdisilikat aus 0 bis 40% an alpha-Dinatriumdisilikat, 20 bis 98% an beta-Dinatriumdisilikat, 0 bis 40% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 50% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten.

55 [0014] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht das schichtförmige kristalline Dinatriumdisilikat aus 20 bis 98% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 40% an beta-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 50% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten.

60 [0015] Die Definitionen von alpha-, beta- und delta-Dinatriumdisilikat sind bekannt und können beispielsweise der EP 0 164 514 entnommen werden.

## EP 1 004 655 A2

[0018] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel mindestens noch ein Tensid und/oder ein Bleichmittel und/oder ein rheologisches Additiv und/oder ein Dispergiermittel und/oder einen Dispersionsträger.

[0019] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel als Tenside Blockpolymerisate langkettiger aliphatischer Alkohole mit Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen, modifizierte Fetalkoholpolyglykolether, Mono- und Dialkylsulfate, Alkansulfonate, Aminoxide und/oder Fettsäuremethylepolyglykolester.

5 [0020] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel als Bleichmittel Aktivchlorträger und/oder Aktivsauerstoffträger.

[0021] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel als rheologisches Additiv und/oder Dispergiermittel Carboxymethylcellulose, Polycarboxylate, Phosphonate und/oder synthetische Tenside.

10 [0022] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel als Dispersionsträger Ethylenglykole, Cooligo-/Copolymere von Propylenoxid und Ethylenoxid und/oder Wasser.

[0023] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen

15 2,5 bis 50 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat  
0 bis 20 Gew.-% Tensid  
0 bis 40 Gew.-% Natriumtripolyphosphat  
0 bis 20 Gew.-% Bleichmittel  
0,1 bis 15 Gew.-% rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel

20 50 bis 80 Gew.-% Dispersionsträger

als weitere Inhaltsstoffe.

[0024] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen

25 5 bis 30 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat  
0 bis 20 Gew.-% Tensid  
15 bis 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat  
5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel

30 0,1 bis 10 Gew.-% rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel  
50 bis 70 Gew.-% Dispersionsträger

als weitere Inhaltsstoffe.

[0025] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen

35 5 bis 30 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat  
5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel  
0 bis 20 Gew.-% Tensid

40 0,1 bis 10 Gew.-% rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel  
30 bis 70 Gew.-% Dispersionsträger

als weitere Inhaltsstoffe.

[0026] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen

45 10 bis 40 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat  
0 bis 20 Gew.-% Tensid  
15 bis 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

50 0,1 bis 15 Gew.-% rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel  
30 bis 70 Gew.-% Dispersionsträger

als weitere Inhaltsstoffe

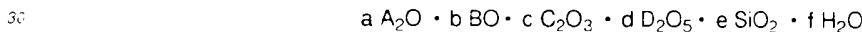
[0027] Bevorzugt enthält das Maschinengeschirrspülmittel neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen

## EP 1 004 655 A2

0,1 bis 15 Gew.-% rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel  
30 bis 70 Gew.-% Dispersionsträger

als weitere Inhaltsstoffe

5 [0028] Bei den vorgenannten bevorzugten Zusammensetzungen handelt es sich be dem Natriumdisilikat im wesentlichen um Dinatriumdisilikat.  
[0029] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel korrosionhemmende Eigenschaften auf.  
10 [0030] Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel korrosionshemmende Eigenschaften an silikatischen Oberflächen des Spülgutes auf.  
[0031] Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel korrosionshemmende Eigenschaften insbesondere an Gläsern auf.  
15 [0032] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel eine erhöhte Reinigungsleistung auf.  
[0033] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel ein geringeres Ausmaß an Ablagerungen, insbesondere an Gläsern auf.  
20 [0034] Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Maschinengeschirrspülmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem vorgelegten wässrigen Medium und /oder Dispersionsträger zuerst Alkaliträger auflöst, dann rheologische Additive und/oder Dispergiermittel zumsicht, auf Raumtemperatur abkühlt, die weiteren Komponenten zugibt und am Ende des Mischvorgangs das kristalline schichtförmige Silikat zusetzt.  
[0035] Bei dem Alkaliträger handelt es sich bevorzugt um Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und/oder um wasserlösliche Alkalisilikate.  
25 [0036] Bei den Komponenten handelt es sich bevorzugt um Tenside, Bleichmittel, Füllstoffe, Builder, Cobuilder, Phosphate, organische Komplexbildner, Schauminhibitoren, Parfüme und/oder Farbstoffe und/oder gegebenenfalls um weitere Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffe  
[0037] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittels zum maschinellen Geschirrspülen.  
[0038] Das im erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel enthaltene schichtförmige Silikat, welches wie zuvor beschrieben der allgemeinen Formel



entspricht, in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall, C ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und D ein Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems bedeuten (und weiterhin gilt:  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 0,5$ ;  $0 \leq c/e \leq 0,05$ ;  $0 \leq d/e \leq 0,25$ ;  $1,9 \leq e \leq 4$ ;  $0 \leq f \leq 20$ ), kann insbesondere noch Calcium- und Magnesiumionen enthalten.

35 [0039] Weitere, bevorzugt enthaltene Ionen sind solche der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems, hierzu zählen vor allem Bor bzw. Phosphor. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn als schichtförmiges Silikat ein Dinatriumdisilikat, wie es weiter oben und nachfolgend beschrieben ist, eingesetzt wird.  
[0040] Das schichtförmige Silikat kann aber auch ein Natriumkaliumdisilikat sein, in welchem das Natrium- zu Kalium-Verhältnis in einem weiten Bereich variiert werden kann.  
40 [0041] Erfindungsgemäß sind ebenfalls schichtförmige Silikate der vorgenannten Formel, die im wesentlichen Alkalimetalle (Li, Na, K) und/oder Wasserstoff enthalten, und bei denen geringe Anteile an den oben erwähnten Erdalkalimetallen (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) sowie Elemente der dritten (B, Al, Ga, In, Tl) bzw. fünften Hauptgruppe (P, As, Sb, Bi) des Periodensystems enthalten sind.  
[0042] Für das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel wird das vorgenannte Silikat entweder in einer feingemahlenen Form eingesetzt d.h. als Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 200 Mikrometer, oder in leicht dispergierbarer Form z.B. als Preßgranulat, das beim Einarbeiten in die Geschirrreinigerdissoziation zu mikroskopisch kleinen Teilchen zerfällt.  
45 [0043] Bevorzugt geeignet sind auch leicht dispergierbare Compounds von kristallinem schichtförmigem Natriumdisilikat mit Polycarboxylaten, wie sie in der DE-OS 197 19 888 beschrieben sind. Bevorzugte Polycarboxylate sind Homo- bzw. beliebige Kombinationen von Copolymeren der Monomere Acrylsäure und/oder Maleinsäure und/oder Vinylacetat und/oder Methylsulfonat. Das bevorzugte Compound von Polycarboxylaten und kristallinem, schichtförmigem Natriumdisilikat besteht dabei zu 50 bis 98 Gew.-% aus besagtem Silikat und 2 bis 50 Gew.-% Polycarboxylat.  
[0044] Die übrigen GeschirrspülkompONENTEN, die teilweise bereits weiter oben genannt wurden, wie Füllstoffe

bonat und/oder Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid oder wasserlösliche Alkalisilikate genannt

[0047] Als Tenside sind chlorstabile Blockpolymerisate langkettiger aliphatischer Alkohole mit Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen oder modifizierte Fettalkoholpolyglykolether oder Mono- und Di-alkylsulfate oder Alkansulfonate oder Aminoxide oder Fettsäuremethylpolyglykolester geeignet.

5 [0048] Als Builder können monomere, dimere, oligomere oder polymere Alkaliphosphate, vorzugsweise Pentaalkalitriphosphat, wasserfrei und/anhydriert und/oder Hexahydrat eingesetzt werden.

[0049] Des Weiteren kommen als erfindungsgemäßer Bestandteil organische Komplexbildner, wie Mono-, Di-, Tri-, Oligo- und/oder Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren und Phosphonsäuren, vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze in Frage. Bevorzugte Oligocarbonsäuren sind Citronen-, Wein-, Maleinsäure usw.

10 Diese werden bevorzugt zusammen mit dem kristallinen, schichtförmigen Silikat als Preßgranulat eingesetzt

[0050] Als bevorzugte Bleichmittel kommen Aktivchlorträger, wie Natriumdichlorisocyanurat oder Natriumhypochlorit-Lösung (Chlorbleichlauge) und Aktivsauerstoffträger, wie Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperoxide, Erdalkalimetallperoxide, Alkaliperborat, -persulfat, -percarbonat, -perphosphat sowie Peroxycarbonsäuren und deren Salze wie Dodecanperoxidcarbonsäure oder Magnesiumperoxiphthalat in Betracht

15 [0051] Weiterhin können Bleichaktivatoren oder -katalysatoren eingesetzt werden. Ein üblicher Bleichaktivator ist Tetraacetylthiethylendiamin. Übliche Bleichkatalysatoren sind Komplexe des Mangans mit speziellen Liganden z. B. Derivate des 1,4,7-Triaminocyclononans.

[0052] Bevorzugte rheologische Additive und Dispergierhilfsmittel sind Carboxymethylcellulose, Polycarboxylate, Phosphonate oder synthetische Tone.

20 [0053] Erfindungsgemäß einsetzbare Tone sind natürlich vorkommende aktivierte und zum Teil modifizierte Tonminerale wie Bentone-Typen der Fa. Rheox oder auch synthetische Tonminerale wie die Laponite-Typen der Fa. Laporte oder synthetischer Hectorit der Type SKS-21 der Fa. Hoechst und synthetischer Sapcnit der Type SKS-20 der Fa. Hoechst. Weitere, geeignete Tone sind dem Fachmann bekannt und den Herstellerkatalogen zu entnehmen.

[0054] Bei der Dispergierung können gelöste Alkalisilikate bzw. Mono-, Oligo- und Polypophosphate unterstützend wirken

25 [0055] Als Dispersionsträger (flüssige Komponente) können monomeres, oligomeres oder polymeres Ethylenglykol oder Cooligo-/Copolymere von Propylenoxid und Ethylenoxid und/oder Wasser eingesetzt werden.

[0056] Schaum in Geschirrspülmaschinen, meistens hervorgerufen durch schaumproduzierende Tenside oder eiweißhaltige Speiserückstände bewirkt eine Verringerung der Reinigungsleistung. Deshalb ist es notwendig, den Geschirrreinigungsmitteln einen Schaumdrucker oder Schaumdämpfer zuzusetzen, beispielsweise chlorstabile Phosphorsäureester, wie etwa Triisobutylphosphat (Entschäumer TIP der Clariant GmbH), oder bekannte Silikone wie die SP-Typen der Fa. Wacker Chemie GmbH.

30 [0057] Die vorgenannten Komponenten können im erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel einzeln oder in Gemischen neben den kristallinen schichtförmigen Silikaten, insbesondere Natriumdisilikaten (z. B. Type SKS-6 der Clariant GmbH) enthalten sein.

[0058] Die Konsistenz der erfindungsgemäßen Mischungen kann je nach Feststoffanteil niedrigviskos/flüssig bis pastös/gallertig eingestellt werden.

[0059] Erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel können sowohl Phosphat enthalten als auch phosphatfrei sein.

35 [0060] Die Herstellung sollte bevorzugt nach folgendem Verfahren erfolgen

In einem vorgelegten wässrigen Medium oder einem anderen Dispersionsträger werden zuerst Alkaliträger wie z. B. Natriumcarbonat und/oder Natriumhydroxid und/oder Natriumwasserglas, aufgelöst, dann rheologische Additive und/oder Dispergiermittel (bevorzugt Polycarboxylate und/oder Phosphonsäuren) zugemischt, auf Raumtemperatur abgekühlt und die weiteren Komponenten (etwa Bleichmittel, Tensid und Builder (Phosphat)) zugefügt. Am Ende des 40 Mischvorgangs wird das kristalline schichtförmige Silikat zugesetzt

[0061] Die Untermischung erfolgt bevorzugt unter Einwirkung von starken Scherkräften z. B. mit üblichen Dispergatoren, High-Shear-Mixern der Fa. Haake&Kunkel (Ultraturrax(TM)) oder Impeller-, Propeller- bzw. Turbinenrührern

45 [0062] Die Maschinengeschirrspülmittel gemäß der Erfindung zeichnen sich durch ein gutes Reinigungsvermögen auch bei kritischen Anschmutzungen wie angebrannten eiweißhaltigen Speiserückständen aus. Des Weiteren zeigen sie eine hohe Chlor- oder Aktivsauerstoffstabilität

[0063] Die Schädigung von Gläsern und dekorierten Porzellantellern durch Ablagerungen und durch Korsion ist viel bis sehr geringer als bei handelsüblichen Geschirrreinigern die dem Stand der Technik entsprechen. Dies ist aus den nachfolgenden Beispielen leicht ersehbar

50 [0064] Die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel werden vorzugsweise in Haushaltsgeschirrspülma-

EP 1 004 655 A2

[0066] Der pH-Wert der Reinigungsflotten wurde nach Abfiltrieren der Schmutzbelastung unmittelbar danach mit Hilfe einer Glaselektrode ermittelt.

Eingesetzte Maschinengeschirrspülmittel

5

[0067]

10

A Handelsprodukt 1

15

B Handelsprodukt 2

C Handelsprodukt 3

D Vergleich

20

22,20 Gew% Natriumtripolyphosphat, teilhydratisiert

9,00 Gew% Natriumhypochlorit-Lösung (Chlorbleichlauge, 15 % Aktivchlor)

0,10 Gew% Verdickungsmittel

0,04 Gew% Silikonentschäumer

25

49,50 Gew% Natriumsilikat (Wasserglas, 45,5 Gew%, Siliciumdioxid zu Dinatriumoxid Verhältnis 2,0)

1,50 Gew% Natriumalkansulfonat (®Hostapur SAS 60 der Clariant GmbH)

0,80 Gew% Natriumpolyacrylat

0,60 Gew% Phosphonat (43 % Wirksubstanz)

3,96 Gew% Natriumcarbonat

25

12,30 Gew% Wasser

E Vergleich

30

1,0 Gew% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat (SKS-6 der Clariant GmbH)

25,0 Gew% Natriumtripolyphosphat-Granulat

9,0 Gew% Natriumhypochlorit-Lösung

0,2 Gew% Entschäumer

1,5 Gew% Natriumalkysulfat

1,1 Gew% Natriumpolyacrylat

35

0,3 Gew% Phosphorsäure (60 % Wirksubstanz)

0,5 Gew% Natriumhydroxid

6,0 Gew% Natriumcarbonat

46,5 Gew% Natriumwasserglas (wie bei D)

8,9 Gew% Wasser

40

F Erfindung

45

5,5 Gew% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat (SKS-6 der Clariant GmbH)

22,2 Gew% Natriumtripolyphosphat, wasserfrei

9,0 Gew% Natriumhypochlorit-Lösung

0,4 Gew% Entschäumer (®Entschäumer TIP der Clariant GmbH)

49,50 Gew% Natriumsilikat (Wasserglas, 45,5 Gew%, Siliciumdioxid zu Dinatriumoxid Verhältnis 2,0)

1,0 Gew% Natriumalkansulfonat

2,0 Gew% Natriumpolyacrylat

50

0,6 Gew% Phosphorsäure (50 % Wirksubstanz)

1,0 Gew% Natriumhydroxid

4,0 Gew% Natriumcarbonat

17,3 Gew% Wasser

EP 1 004 655 A2

20,0 Gew% Natriumtripolyphosphat, wasserfrei  
10,0 Gew% Natriumpercarbonat  
1,4 Gew% Fettsäurepolyglykolester  
0,6 Gew% Entschäumer  
5 49,50 Gew% Natriumsilikat (Wasserglas, 45,5 Gew%, Siliciumdioxid zu Dinatriumoxid Verhältnis 2,0)  
0,2 Gew% Verdickungsmittel Bentonit  
18,3 Gew% Wasser

H Erfindung

10 10,0 Gew% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat  
10,0 Gew% Natriumperborat-Monohydrat  
0,1 Gew% Silikonentschaumer  
0,9 Gew% Natriumalkansulfonat  
15 5,0 Gew% Natriumcarbonat  
15,0 Gew% Natriumtripolyphosphat, teilhydratisiert  
15,0 Gew% Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat  
1,5 Gew% Bentonit  
42,5 Gew% Wasser

20 I Erfindung

25 30,0 Gew% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat -Granulat  
4,0 Gew% Natriumcarbonat  
1,0 Gew% Natriumhydroxid  
0,5 Gew% Phosphonsäure, 50 %ig  
1,0 Gew% Natriumcopolymer (Sokalan CP5, BASF)  
1,5 Gew% Blockpolymerisat (Genapol 2909, Clariant GmbH)  
1,5 Gew% Protease-Enzym  
30 1,5 Gew% Amylase-Enzym  
10,0 Gew% Natriumperborat-Monohydrat  
49,0 Gew% Wasser

Beispiel 1 (Bildung von Ablagerungen auf Spülgut)

35 [0068] An Gläsern und dekorierten Porzellantellern verschiedener Provenienz, Zusammensetzung und Form wurde die erfindungsgemäßen Mischungen D bis H im Vergleich zu den Handelsprodukten B und C auf irreversible Schädigung geprüft. Porzellanteller und -tassen sowie Edelstahlbestecke dienten als Ballast zur Auffüllung der vorgeschriebenen Spülgutmenge von 12 Maßgedecken. Das Prüfverfahren erfolgt nach DIN V ENV 12875-1: April 1993,  
40 Mechanische Geschirrspülmaschinenbeständigkeit von Haushaltswaren, Teil 1. Die Dosierung der Testreiniger weicht von der Vornorm ab, es wurden jeweils 40 g flüssige Testmischung im Reinigungsgang und 3 ml Klarspuler im Klarspulgang der Prüf-Geschirrspülmaschine dosiert.

Methode 1 Bestimmung der Ablagerungen auf dem Spülsgut

45 [0069] Nach 125 Spülgängen wird das Geschirr mit Hilfe unbenannter Punktbewertungstabelle v.suel bei Tageslicht und in einer sogen „Black Box“ (schwarzer Kasten mit diffusem Kunstlicht) beurteilt

Methode 2 Bestimmung der Korrosion an Gläsern

50 [0070] Man bestimmt die Anzahl von Spülgängen nach denen erstmalig eine sichtbare Trübung auftritt

EP 1 004 655 A2

(fortgesetzt)

Note	Tageslicht	„Black Box“
1	keine Trübung	sehr schwache Trübung/Irisieren
2	keine Trübung	schwache Trübung/Irisieren
3	sehr schwache Trübung/Irisieren	deutliche Trübung
4	schwache Trübung/Irisieren	-----
5	deutliche Trübung	-----

[0071] Der arithmetische Mittelwert, gebildet aus der Summe der Bewertungen und Anzahl der Gläser ergibt die Note für den eingetretenen Schaden.

15 Methode 1

[0072]

20

Produkt	Stand der Technik			Gemäß der Erfindung			
	B	C	D	E	F	G	H
pH(10g/l)	11,5	11,7	11,3	11,4	11,7	11,4	11,2
Benotung der Ablagerungen auf Gläsern	5,0	5,0	5,0	4,0	1,0	0,5	0,0

Methode 2

30 [0073]

35

Produkt	Stand der Technik			Gemäß der Erfindung			
	B	C	D	E	F	G	H
Zahl der Spül-gänge	20	25	25	30	125	375	>400

40

[0074] Ein Vergleich von erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel mit Handelsprodukten nach dem Stand der Technik bzw. dem Testprodukt nach dem Stand der Technik hinsichtlich der Benotungen nach den Methoden 1 und 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Produkte wesentlich geringere Schädigung durch Ablagerungen und durch Korrosion ergeben

45

Beispiel 2 (Reinigungswirkung)

50

[0075] Die Maschinengeschirrspülmittel A bis I wurden in Anlehnung an DIN-Norm-Entwurf 44990 und der IKW-Methode in drei Haushaltsgeschirrspülmaschinen Miele G 688 SC auf ihre Reinigungswirkung geprüft. Die erfindungsgemäßen Testprodukte, das Vergleichsprodukt nach dem Stand der Technik und die Handelsprodukte nach dem Stand der Technik wurden mit gleicher Dosierung von 40 g Geschirrspülmittel und 3 ml Klarspüler eingesetzt. Die Auswertung erfolgt nach dem Spülen durch visuelle Abmusterung des Spülgutes. Das Prüfergebnis wird in Prozent dargestellt (100% = sauber). In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche und die pH-Werte der Spülflotte zusammengestellt

Geschirrspülmittel	A	B	C	D	E	F	G	H	I
pH-Spülflotte	10,1	10,6	10,6	10,4	10,5	10,5	10,5	10,2	10,5
% Reinigungswirkung bei 50°C Spültemperatur	79	76	74	76	79	86	89	86	92

[0076] Die Ergebnisse zeigen, daß die erfundungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel eine deutliche Steigerung der Reinigungswirkung gegenüber solchen aus dem Stand der Technik aufweisen

#### Patentansprüche

1. Flüssiges bis pastöses Maschinengeschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen ein kristallines, schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel  $a \text{A}_2\text{O} \cdot b \text{BO} \cdot c \text{C}_2\text{O}_3 \cdot d \text{D}_2\text{O}_5 \cdot e \text{SiO}_2 \cdot f \text{H}_2\text{O}$  enthält, in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff B ein Erdalkalimetall, C ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und D ein Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems bedeuten und weiterhin gilt:  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 0,5$ ;  $0 \leq c/e \leq 0,05$ ;  $0 \leq d/e \leq 0,25$ ;  $1,9 \leq e \leq 4$ ;  $0 \leq f \leq 20$ .
2. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 50 Gew.-% des kristallinen schichtförmigen Silikats enthält
3. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 30 Gew.-% des kristallinen schichtförmigen Silikats enthält.
4. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem kristallinen schichtförmigen Silikat im wesentlichen um Dinatriumdisilikat handelt.
5. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Dinatriumdisilikat um schichtförmiges kristallines Dinatriumdisilikat handelt, das aus mindestens einer der polymorphen Phasen des Dinatriumdisilikates sowie aus Natriumsilikaten nicht schichtsilikatischer Natur besteht.
6. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtförmige kristalline Dinatriumdisilikat aus 1 bis 40% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50% an beta-Dinatriumdisilikat, 50 bis 98% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 40% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten besteht.
7. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtförmige kristalline Dinatriumdisilikat aus 0 bis 40% an alpha-Dinatriumdisilikat, 20 bis 98% an beta-Dinatriumdisilikat, 0 bis 40% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 50% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten besteht.
8. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtförmige kristalline Dinatriumdisilikat aus 20 bis 98% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 40% an beta-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 50% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten besteht.
9. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß kristalline schichtförmige Silikate bis zu 10 Mol-% Bor bezogen auf  $\text{SiO}_2$  enthalten

## EP 1 004 655 A2

mindestens noch ein Tensid und/oder ein Bleichmittel und/oder ein rheologisches Additiv und/oder ein Dispergiermittel und/oder einen Dispersionsträger enthält.

- 5 12. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als Tenside Blockpolymerisate langkettiger aliphatischer Alkohole mit Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen, modifizierte Fettalkoholpolyglykolether, Mono- und Dialkylsulfate, Alkansulfonate, Aminoxide und/oder Fettsäure-methylpolyglykolester enthält.
- 10 13. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bleichmittel Aktivchlorträger und/oder Aktivsauerstoffträger enthält.
- 15 14. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es als rheologisches Additiv und/oder Dispergiermittel Carboxymethylcellulose, Polycarboxylate, Phosphonate und/oder synthetische Tenside enthält.
- 20 15. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dispersionsträger Ethylenglykole, Cooligo-/Copolymere von Propylenoxid und Ethylenoxid und/oder Wasser enthält.
- 25 16. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltsstoffen
  - 2,5 bis 50 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat
  - 0 bis 20 Gew.-% Tensid
  - 0 bis 40 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
  - 0 bis 20 Gew.-% Bleichmittel
  - 0,1 bis 15 Gew.-% rheologisches Additiv und/oder Dispergiermittel
  - 50 bis 80 Gew.-% Dispersionsträger
- 30 als weitere Inhaltsstoffe enthält.
- 35 17. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet daß es neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltsstoffen
  - 5 bis 30 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat
  - 0 bis 20 Gew.-% Tensid
  - 15 bis 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
  - 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel
  - 0,1 bis 10 Gew.-% rheologisches Additiv und/oder Dispergiermittel
  - 50 bis 70 Gew.-% Dispersionsträger
- 40 als weitere Inhaltsstoffe enthält.
- 45 18. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet daß neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltsstoffen
  - 5 bis 30 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat
  - 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel
  - 0 bis 20 Gew.-% Tensid
  - 0,1 bis 10 Gew.-% rheologisches Additiv und/oder Dispergiermittel
  - 30 bis 70 Gew.-% Dispersionsträger
- 50 als weitere Inhaltsstoffe enthält

EP 1 004 655 A2

5            0 bis 20 Gew.-%      Tensid  
15          15 bis 30 Gew.-%      Natriumtripolyphosphat  
0,1 bis 15 Gew.-%      rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel  
30 bis 70 Gew.-%      Dispersionsträger

5            als weitere Inhaltsstoffe enthält

10          20. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den üblichen Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffen

15          10 bis 50 Gew.-%      kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat  
0 bis 20 Gew.-%      Tensid  
0,1 bis 15 Gew.-%      rheologisches Additiv und /oder Dispergiermittel  
30 bis 70 Gew.-%      Dispersionsträger

15          als weitere Inhaltsstoffe enthält.

20          21. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß es korrosionhemmende Eigenschaften aufweist.

25          22. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es korrosionshemmende Eigenschaften an silikatischen Oberflächen des Spülgutes aufweist.

25          23. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es korrosionshemmende Eigenschaften insbesondere an Gläsern aufweist

30          24. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 dadurch gekennzeichnet, daß es eine erhöhte Reinigungsleistung aufweist.

35          25. Maschinengeschirrspülmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es ein geringeres Ausmaß an Ablagerungen, insbesondere an Gläsern aufweist.

35          26. Verfahren zur Herstellung eines Maschinengeschirrspülmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem vorgelegten wäßrigen Medium und /oder Dispersionsträger zuerst Alkaliträger auflöst, dann rheologische Additive und/oder Dispergiermittel zumischt, auf Raumtemperatur abkühlt, die weiteren Komponenten zugibt und am Ende des Mischvorgangs das kristalline schichtförmige Silikat zusetzt.

40          27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß daß es sich bei dem Alkaliträger um Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und/oder um wasserlösliche Alkalisilikate handelt.

45          28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Komponenten um Tenside, Bleichmittel, Füllstoffe, Builder, Cobuilder, Phosphate, organische Komplexbildner, Schauminhbitoren, Parfüme und/oder Farbstoffe und/oder gegebenenfalls weitere Maschinengeschirrspülmittelinhaltstoffe handelt

45          29. Verwendung des Maschinengeschirrspülmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25 zum maschinen Geschirrspülen

